# Rec'd PCT/PTO 0 6 MAY 2005 PCT/JP 03/14215

28.11.03

# 庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2002年11月 8日

出 願 番 Application Number:

特願2002-326009

[ST. 10/C]:

[JP2002-326009]

出 人 Applicant(s):

日本ケミコン株式会社 三菱化学株式会社

**RECEIVED** 19 DEC 2003 **WIPO** 

**PCT** 

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2003年11月21日





ζ"

【書類名】

特許願

【整理番号】

2002093004

【あて先】

特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1 日本ケミコ

ン株式会社内

【氏名】

小澤 正

【発明者】

【住所又は居所】

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1 日本ケミコ

ン株式会社内

【氏名】

武田 政幸

【発明者】

【住所又は居所】

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号三菱化学株式会

社内

【氏名】

宇恵 誠

【特許出願人】

【識別番号】

000228578

【氏名又は名称】

日本ケミコン株式会社

【代表者】

常盤 彦吉

【特許出願人】

【識別番号】

000005968

【氏名又は名称】

三菱化学株式会社

【代表者】

冨澤 龍一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

000136

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

ページ: 2/E

· 【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】 要

#### 【書類名】 明細書

【発明の名称】 電解コンデンサ

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極引出し手段を備えた陽極電極箔と、純度99.9%以上のアルミニウムからなる陰極引出し手段を備え、化成処理を施したアルミニウムからなる陰極電極箔とを、セパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成し、このコンデンサ素子に四弗化アルミニウム塩を含む電解液を含浸して外装ケースに収納した電解コンデンサ。

#### 【発明の詳細な説明】

 $[0\ 0\ 0\ 1\ ]$ 

#### 【産業上の利用分野】

この発明は電解コンデンサ、特に、低インピーダンス特性、および高耐電圧特性を有する電解コンデンサに関する。

[0002]

#### 【従来の技術】

電解コンデンサは、一般的には図1に示すような構造からなる。すなわち、帯状の高純度のアルミニウム箔に、化学的あるいは電気化学的にエッチング処理を施して、アルミニウム箔表面を拡大させるとともに、このアルミニウム箔をホウ酸アンモニウム水溶液等の化成液中にて化成処理して表面に酸化皮膜層を形成させた陽極電極箔2と、エッチング処理のみを施した高純度のアルミニウム箔からなる陰極電極箔3とを、マニラ紙等からなるセパレータ11を介して巻回してコンデンサ素子1を形成する。そして、このコンデンサ素子1は、電解コンデンサ駆動用の電解液を含浸した後、アルミニウム等からなる有底筒状の外装ケース10に収納する。外装ケース10の開口部には弾性ゴムからなる封口体9を装着し、絞り加工により外装ケース10を密封している。

#### [0003]

陽極電極箔2、陰極電極箔3には、図2に示すように、それぞれ両極の電極を 外部に引き出すのための電極引出し手段であるリード線4、5がステッチ、超音 波溶接等の手段により接続されている。それぞれの電極引出し手段であるリード 線4、5は、アルミニヴムからなる丸棒部6と、両極電極箔2、3に当接する接続部7からなり、さらに丸棒部6の先端には、半田付け可能な金属からなる外部接続部8が溶接等の手段で固着されている。

## [0004]

ここで、コンデンサ素子に含浸される高電導率を有する電解コンデンサ駆動用の電解液として、γープチロラクトンを主溶媒とし、溶質として環状アミジン化合物を四級化したカチオンであるイミダゾリニウムカチオンやイミダゾリウムカチオンを、カチオン成分とし、酸の共役塩基をアニオン成分とした塩を溶解させたものが用いられている。(特許文献1及び特許文献2参照)。

## [0005]

#### 【特許文献1】

特開平08-321440号公報

## 【特許文献2】

特開平08-321441号公報

[0006]

# 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、近年、電子情報機器はデジタル化され、さらにこれらの電子情報機器の心臓部であるマイクロプロセッサの駆動周波数の高速化がすすんでいる。これに伴って、周辺回路の電子部品の消費電力の増大化が進み、それに伴うリップル電流の増大化が著しく、この回路に用いる電解コンデンサには、低インピーダンス特性が要求される。

## [0007]

また、特に車載の分野では、自動車性能の高機能化に伴って、前述の低インピーダンス特性に対する要求が高い。ところで、車載用回路の駆動電圧は14Vであるが、消費電力の増大にともなって42Vへと進展しつつあり、このような駆動電圧に対応するには電解コンデンサの耐電圧特性は28V、84V以上が必要である。さらに、この分野では高温使用の要求があり、電解コンデンサには高温寿命特性が要求される。

## [0008]

ところが、前記の電解コンデンサでは、このような低インピーダンス特性に対応することができず、また、耐電圧も30 Vが限界で、28 Vには対応できるものも、84 V以上というような高耐電圧の要求には答えることができなかった。また、封口体9の陰極引出し用のリード線5のための貫通孔から電解液が漏液しやすいという傾向があり、電解液が漏液するために電解コンデンサの静電容量の低下等の電気的特性の悪化を招き、結果として電解コンデンサとしての寿命が短いものとなってしまう欠点があった。

## [0009]

そこで、本発明は、低インピーダンス特性を有し、さらに100V級の高耐電 圧特性を有し、漏液特性、高温寿命特性も良好な電解コンデンサを提供すること を目的とする。

## [0010]

# 【課題を解決しようとする手段】

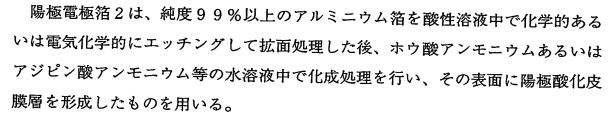
本発明の電解コンデンサは、陽極引出し手段を備えた陽極電極箔と、純度99 . 9%以上のアルミニウムからなる陰極引出し手段を備え、化成処理を施したアルミニウムからなる陰極電極箔とを、セパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成し、このコンデンサ素子に四弗化アルミニウム塩を含む電解液を含浸して外装ケースに収納したことを特徴とする。

## [0011]

# 【発明の実施の形態】

アルミニウム電解コンデンサの構造は図1、図2に示すように、従来と同じ構造をとっている。コンデンサ素子1は陽極電極箔2と、陰極電極箔3をセパレータ11を介して巻回して形成する。また図2に示すように陽極電極箔2、陰極電極箔3には陽極引出し手段及び陰極引出し手段である、リード線4、リード線5がそれぞれ接続されている。これらのリード線4、リード線5は、それぞれの箔と接続する接続部7と接続部7と連続した丸棒部6、及び丸棒部6に溶接された外部接続部8より構成されている。なお、それぞれの箔とリード線はステッチ法や超音波溶接等により機械的に接続されている。

# [0012]



## [0013]

そして、電解液を含浸したコンデンサ素子1を、有底筒状のアルミニウムよりなる外装ケース10に収納し、外装ケース10の開口端部に、リード線4、5を導出する貫通孔を有する封口体9を挿入し、さらに外装ケース10の端部を加締めることにより電解コンデンサの封口を行う。

## [0014]

そして、本発明においては、陰極電極箔3として、純度99.9%以上のアルミニウムからなる陰極引出し手段を備え、化成処理を施したアルミニウムからなる電極箔を用いる。本発明の電極箔は、交流エッチング等のエッチング処理をしたアルミニウム箔に0.05~5 V、好ましくは0.5~3 Vの化成処理を施して得ることができる。さらに、リード線4、5の、少なくとも丸棒部6の表面には、ホウ酸アンモニウム水溶液、リン酸アンモニウム水溶液あるいはアジピン酸アンモニウム水溶液等による陽極酸化処理によって形成した酸化アルミニウム層を形成すると好適である。

## [0015]

本発明に用いる電解コンデンサ用電解液は、四弗化アルミニウム塩を含有している。

## [0016]

四弗化アルミニウム塩は四弗化アルミニウムをアニオン成分とする塩であるが、この塩としてはアンモニウム塩、アミン塩、4級アンモニウム塩、または四級化環状アミジニウムイオンをカチオン成分とする塩を用いることができる。アミン塩を構成するアミンとしては、一級アミン(メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、エチレンジアミン、モノエタノールアミン等)、二級アミン(ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、エチルメチルアミン、ジフェニルアミン、ジエタノールアミン等)、三級アミン(トリメチ

ルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、1,8ージアザビシクロ(5,4,0)ーウンデセンー7、トリエタノールアミン等)があげられる。また、第4級アンモニウム塩を構成する第4級アンモニウムとしてはテトラアルキルアンモニウム(テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、メチルトリエチルアンモニウム、ジメチルジエチルアンモニウム等)、ピリジウム(1-メチルピリジウム、1-エチルピリジウム、1,3-ジエチルピリジウム等)が挙げられる。

#### [0017]

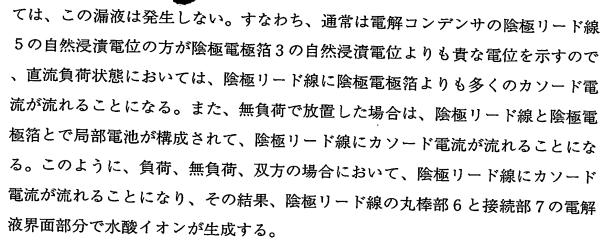
さらに、四級化環状アミジニウムイオンをカチオン成分とする塩においては、 カチオン成分となる四級化環状アミジニウムイオンは、N, N, N' 一置換アミ ジン基をもつ環状化合物を四級化したカチオンであり、N, N, N'-置換アミ ジン基をもつ環状化合物としては、以下の化合物が挙げられる。イミダゾール単 環化合物(1-メチルイミダゾール、1-フェニルイミダゾール、1, 2-ジメ チルイミダゾール、1-エチルー2-メチルイミダゾール、2-エチルー1-メ チルイミダゾール、1,2ージエチルイミダゾール、1,2,4ートリメチルイ ミダゾール等のイミダゾール同族体、1-メチル-2-オキシメチルイミダゾー ル、1-メチル-2-オキシエチルイミダゾール等のオキシアルキル誘導体、1ーメチルー4 (5) ーニトロイミダゾール等のニトロ誘導体、1, 2ージメチル - 5 (4)ーアミノイミダゾール等のアミノ誘導体等)、ベンゾイミダゾール化 合物(1-メチルベンゾイミダゾール、1-メチルー2-ベンジルベンゾイミダ ゾール、1ーメチルー5 (6) ーニトロベンゾイミダゾール等)、2ーイミダゾ リン環を有する化合物(1ーメチルイミダゾリン、1, 2ージメチルイミダゾリ ン、1,2,4ートリメチルイミダゾリン、1ーメチルー2ーフェニルイミダゾ リン、1-エチル-2-メチルイミダゾリン、1,4-ジメチル-2-エチルイ ミダゾリン、1-メチルー2-エトキシメチルイミダゾリン等)、テトラヒドロ ピリミジン環を有する化合物(1ーメチルー1,4,5,6ーテトラヒドロピリ ミジン、1,2ージメチルー1,4,5,6ーテトラヒドロピリミジン、1,5 ージアザビシクロ〔4,3,0〕ノネン-5等)等である。

[0018]

本発明の電解液に用いる溶媒としては、プロトン性極性溶媒、非プロトン性溶 媒、及びこれらの混合物を用いることができる。プロトン性極性溶媒としては、 一価アルコール類(エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘ キサノール、シクロブタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、ベ ンジルアルコール等)、多価アルコール類およびオキシアルコール化合物類(エ チレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、メチルセロソルブ、エ チルセロソルブ、メトキシプロピレングリコール、ジメトキシプロパノール等) などが挙げられる。また、非プロトン性の極性溶媒としては、アミド系(N-メ チルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、 N, N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルア セトアミド、N-エチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、ヘキサ メチルホスホリックアミド等)、ラクトン類 (γ-ブチロラクトン、δ-バレロ ラクトン、γーバレロラクトン等)、スルホラン系(スルホラン、3ーメチルス ルホラン、2,4-ジメチルスルホラン等)、環状アミド系(N-メチル-2-ピロリドン等)、カーボネイト類(エチーボネイト、プロピレンカーボネイト、 イソブチレンカーボネイト等)、ニトリル系(アセトニトリル等)、スルホキシ ド系 (ジメチルスルホキシド等)、2-イミダゾリジノン系 [1,3-ジアルキ ルー2ーイミダゾリジノン(1,3ージメチルー2ーイミダゾリジノン、1,3 ージエチルー2ーイミダゾリジノン、1,3-ジ(n-プロピル)-2-イミダ ゾリジノン等)、1,3,4ートリアルキルー2ーイミダゾリジノン(1,3, 4-トリメチルー2ーイミダゾリジノン等)〕などが代表として、挙げられる。 なかでも、γーブチロラクトンを用いるとインピーダンス特性が向上するので好 ましく、スルホラン、3ーメチルスルホラン、2,4ージメチルスルホランを用 いると高温特性が向上するので好ましく、エチレングリコールを用いると耐電圧 特性が向上するので好ましい。

## [0019]

ここで、γーブチロラクトンを溶媒として用い、四級化環状アミジニウム塩を 溶質とした電解液においては、寿命試験中に封口体9とリード線の丸棒部6の間 から電解液が漏れるという問題を有していたが、本発明の電解コンデンサにおい

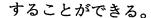


## [0020]

そして、このようにして生成した水酸イオンは、四級化環状アミジニウムと反応し、四級化環状アミジニウムが開環して、二級アミンとなる。一方、水酸イオンが発生すると、溶媒であるγ一ブチロラクトンもこの水酸イオンと反応して、γーヒドロキシ酪酸を生成し、pHが低下する。 このようにpHが低下すると、四級化環状アミジニウムが開環して生成された、二級アミンが閉環して、再び四級化環状アミジニウム塩が生成され、この四級化環状アミジニウム塩には揮発性はなく、吸湿性も高いので、陰極リード線の丸棒部と封口体の間に再生成した四級化環状アミジニウム塩は、吸湿して漏液状態となる。

## [0021]

しかしながら、本発明では、陰極電極箔として純度 9 9. 9 %以上のアルミニウムからなる陰極引出し手段を備え、化成処理を施したアルミニウムからなる電極箔を用い、溶質として四級化環状アミジニウム化合物の四弗化アルミニウム塩を用いている。そのため、陰極電極箔の自然電位が陰極引出し手段の自然電位よりも貴な電位を示すようになり、陰極電極箔にカソード電流が流れることになるので、殆どの水酸イオンの発生は陰極電極箔で発生する。さらに、リード線 4、5の、少なくとも丸棒部 6 の表面に、陽極酸化によって酸化アルミニウム層を形成すると、陰極引出し手段に流れる電流が抑制されて、陰極引出し手段の近傍における水酸イオンの生成は軽減する。そして、四級化環状アミジニウム化合物の四弗化アルミニウム塩は水酸イオンとの反応性が低いものと思われるが、これらの相乗作用によって、漏液状態は防止される。無負荷状態での漏液も同様に防止



## [0022]

以上の本発明の電解コンデンサは、低インピーダンス特性および100V級の 高耐電圧特性を有し、漏液特性も良好である。また、高温寿命特性も良好である 。

## [0023]

## 【実施例】

次にこの発明について実施例を示して説明する。電解コンデンサの構造は従来と同じ構造をとっているので、図1、図2を参照して説明する。コンデンサ素子1は陽極電極箔2と陰極電極箔3をセパレータ11を介して巻回して形成する。また図2に示すように陽極電極箔2、陰極電極箔3には陽極引出し用のリード線4、陰極引出し用のリード線5がそれぞれ接続されている。

#### [0024]

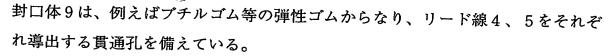
これらのリード線4、5は、電極箔に当接する接続部7とこの接続部7と一体に形成した丸棒部6、および丸棒部6の先端に固着した外部接続部8からなる。また、接続部7および丸棒部6は99%のアルミニウム、外部接続部8は銅メッキ鉄鋼線(以下CP線という)からなる。このリード線4、5の、少なくとも丸棒部6の表面には、リン酸アンモニウム水溶液による化成処理により酸化アルミニウムからなる陽極酸化皮膜が形成されている。このリード線4、5は、接続部7においてそれぞれステッチや超音波溶接等の手段により両極電極箔2、3に電気的に接続されている。

## [0025]

陽極電極箔2は、純度99.9%のアルミニウム箔を酸性溶液中で化学的あるいは電気化学的にエッチングして拡面処理した後、アジピン酸アンモニウムの水溶液中で化成処理を行い、その表面に陽極酸化皮膜層を形成したものを用いる。

## [0026]

そして、電解液を含浸したコンデンサ素子1を、有底筒状のアルミニウムよりなる外装ケース10に収納し、外装ケース10の開口部に封口体9を装着するとともに、外装ケース10の端部に絞り加工を施して外装ケース10を密封する。



## [0027]

陰極電極箔3は、純度99.9%以上のアルミニウムからなる陰極引出し手段を備え、交流エッチングした後2Vで化成処理を施したアルミニウムからなる電極箔を用いた。また、リード線4、5の、少なくとも丸棒部6の表面には、リン酸アンモニウム水溶液による陽極酸化処理により酸化アルミニウム層を形成した。比較例として純度99.6%アルミニウム箔をエッチングしたものを用い、同様にリード線4、5の、少なくとも丸棒部6の表面にリン酸アンモニウム水溶液による陽極酸化処理により酸化アルミニウム層を形成した。

## [0028]

また、電解液Aとして $\gamma$ -ブチロラクトン(75部)を溶媒とし、溶質として 1-エチルー2,3-ジメチルイミダゾリニウム四弗化アルミニウム塩(25部)を溶解したもの、電解液Bとして $\gamma$ -ブチロラクトン(80部)を溶媒とし、溶質として1-エチルー2,3-ジメチルイミダゾリニウム四弗化アルミニウム(20部)を溶解したものを用いた。なお、比較例として電解液C、 $\gamma$ -ブチロラクトン(75部)を溶媒とし、溶質として1-エチルー2,3-ジメチルイミダゾリニウムフタル酸塩を溶解したものを用いた。

## [0029]

以上のように構成した電解コンデンサの定格電圧は、電解液A、Cを用いたものについては16V、電解液Bを用いたものについては100Vである。これらの電解コンデンサの特性を評価した。試験条件は125C、2000時間負荷、105C、2000時間無負荷である。その結果を(表1)~(表4)に示す。

## [0030]

# 【表1】

	T						
	電解液	陰極電極	初期特性		125 ℃-2000 時間負荷		漏液
		箔	Cap (μF)	tanδ	ΔCap (%)	tanδ	
実施例1	A	化成箔	402	0. 029	-12. 1	0. 044	0/25
比較例	С		408	0. 046	-10. 0	0. 14 3	7/25
<b>T</b> 0	0 0 - 1						<u> </u>

[0031]

# 【表2】

	電解液	陰極電極 - 箔	初期特性		105 ℃-2000 時間無負荷		漏液
			Cap (μF)	tanδ	ΔCap (%)	tanδ	
実施例1	A	化成箔	401	0. 026	- 5.2	0. 033	0/25
比較例	С		407	0. 046	- 4.2	0. 053	6/25

[0032]

## 【表3】

	電解液	陰極電極	初期特性		125 ℃-2000 時間負荷		漏液
		箔	C a p (μ F)	tanδ	ΔCap (%)	tanδ	-
実施例2	В	化成箔	22.6	0. 010	-6. 4	0. 02 4	0/25

[0033]

# 【表4】

	電解液	陰極電極	初期特性		105 ℃-2000 時間無負荷		漏液
		箔	Cap (μF)	tanδ	ΔCap (%)	tanδ	
実施例2	В	化成箔	22.9	0. 011	-0. 9	0. 012	0/25



(表1)、(表2)から分かるように、実施例の電解コンデンサは比較例に比べて、tanδが低く、125℃のtanδの変化が小さく高温寿命特性が良好であり、漏液も防止されている。さらに、(表3)、(表4)から明らかなように、定格電圧100∨の初期特性、寿命特性も良好であり、従来にない低インピーダンス特性を有する100∨級の電解コンデンサを実現している。

## [0035]

## 【発明の効果】

この発明によれば、純度99.9%以上のアルミニウムからなる陰極引出し手段を備え、化成処理を施したアルミニウムからなる陰極電極箔を用い、四弗化アルミニウム塩を含む電解液を用いているので、低インピーダンス特性、高耐電圧特性を有し、漏液特性、高温寿命特性も良好な電解コンデンサを提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】

電解コンデンサの構造を示す内部断面図である。

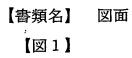
## 【図2】

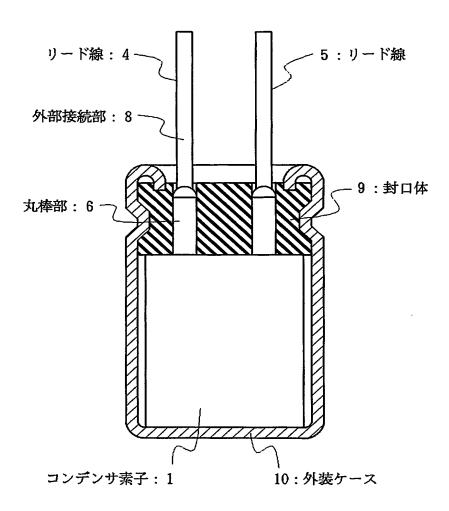
コンデンサ素子の構造を示す分解斜視図である。

## 【符号の説明】

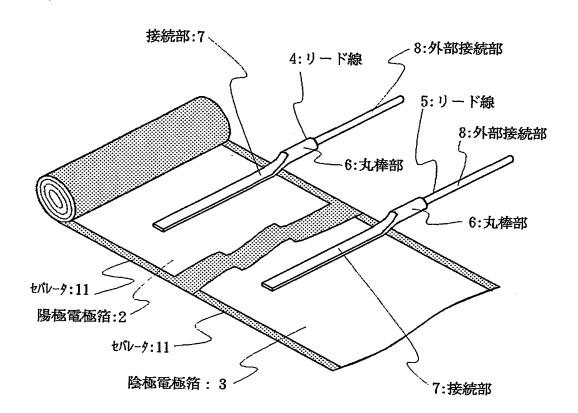
- 1 コンデンサ素子
- 2 陽極電極箔
- 3 陰極電極箔
- 4 陽極引出し用のリード線
- 5 陰極引出し用のリード線
- 6 丸棒部
- 7 接続部
- 8 外部接続部
- 9 封口体
- 10 外装ケース

11 セパレータ

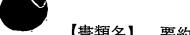












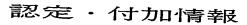
【書類名】 要約書

【要約】

低インピーダンス特性を有し、さらに100V級の高耐電圧特性を有 【課題】 し、漏液特性、高温寿命特性も良好な電解コンデンサを提供する。

【解決手段】 四弗化アルミニウム塩を含む電解液を用いるとともに、化成処理 を施した陰極電極箔を用いているので、低インピーダンス特性、高耐電圧特性を 有し、さらに陰極電極箔が陰極引出し手段より自然電位が貴になることによって 、漏液特性、高温寿命特性も良好な電解コンデンサを提供することができる。

【選択図】 図 1



特許出願の番号

特願2002-326009

受付番号

50201694057

書類名

ľ

特許願

担当官

北原 良子

2 4 1 3

作成日

平成14年12月10日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成14年11月 8日

【特許出願人】

申請人

【識別番号】

000228578

【住所又は居所】

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

【氏名又は名称】

日本ケミコン株式会社

【特許出願人】

【識別番号】

000005968

【住所又は居所】

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

【氏名又は名称】

三菱化学株式会社

【書類名】

手続補正書

【あて先】

特許庁長官

殿

【提出日】

平成14年11月11日

【事件の表示】

【出願番号】

特願2002-326009

【補正をする者】

【識別番号】

000228578

【氏名又は名称】

日本ケミコン株式会社

【代表者】

常盤 彦吉

【電話番号】

0428-21-1223

【手続補正 1】

【補正対象書類名】

特許願

【補正対象項目名】

発明者

【補正方法】

変更

【補正の内容】

【発明者】

【住所又は居所】

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1 日本ケミコ

ン株式会社内

【氏名】

小澤 正

【発明者】

【住所又は居所】

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号三菱化学株式会

社内

【氏名】

武田 政幸

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号三菱化学株式会

社内

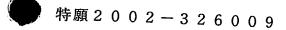
【氏名】

宇恵 誠

【その他】

誤記の理由は、記載ミスによるものです。

【プルーフの要否】 要



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000228578]

1. 変更年月日 [変更理由] 住 所 氏 名

1990年 8月 3日 新規登録 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1 日本ケミコン株式会社



# 特願2002-326009

# 出願人履歴情報

## 識別番号

[000005968]

1. 変更年月日 [変更理由]

1994年10月20日 名称変更

住 所 氏 名

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

三菱化学株式会社

2. 変更年月日 [変更理由]

2003年10月10日 住所変更

住 所

東京都港区芝五丁目33番8号

氏 名 三菱化学株式会社